

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192921

(P2003-192921A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl.⁷C O S L 101/00
85/02

識別記号

F I

C O S L 101/00
85/02

データベース*(参考)

4 J O O 2

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-296853 (P2002-296853)

(22) 出願日 平成14年10月10日 (2002. 10. 10)

(31) 優先権主張番号 特願2001-321668 (P2001-321668)

(32) 優先日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 寺田 貴彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 川上 哲司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、毒性が少なく、資源枯渇や地球温暖化に寄与しない難燃剤およびこれを用いた高分子組成物を提供する。

【解決手段】 高分子と難燃剤とを含む高分子組成物であって、難燃剤は、核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチド、およびポリヌクレオチドからなる群から選択される少なくとも1種の核酸関連物質、および／または、

(a) 核酸塩基の硫酸塩、硝酸塩、硼酸塩、塩酸塩およびイソシアヌル酸塩、(b) ヌクレオチドの金属塩、および、(c) 核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチドの窒素原子に結合した水素原子を炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、アルコキシ基、またはメルカプト基で置換した化合物からなる群から選択される少なくとも1種の核酸関連物質誘導体を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子と難燃剤とを含む高分子組成物であって、前記難燃剤は、核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチド、およびポリヌクレオチドからなる群から選択される少なくとも 1 種の核酸関連物質、および／または、(a) 核酸塩基の硫酸塩、硝酸塩、硼酸塩、塩酸塩およびイソシアヌル酸塩、(b) ヌクレオチドの金属塩、および、(c) 核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチドの窒素原子に結合した水素原子を炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、アルコキシ基、またはメルカプト基で置換した化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の核酸関連物質誘導体を含む高分子組成物。

【請求項 2】 前記少なくとも 1 種の核酸関連物質および／または前記少なくとも 1 種の核酸関連物質誘導体の熱分解温度は、100℃よりも高く且つ前記高分子の熱分解温度よりも低い、請求項 1 に記載の高分子組成物。

【請求項 3】 前記少なくとも 1 種の核酸関連物質および／または前記少なくとも 1 種の核酸関連物質誘導体の熱分解温度は 300℃超 550℃未満の範囲にある、請求項 1 または 2 に記載の高分子組成物。

【請求項 4】 前記高分子 100 重量部に対して、前記少なくとも 1 種の核酸関連物質および／または前記少なくとも 1 種の核酸関連物質誘導体を 5 重量部以上 150 重量部以下の比率で含む、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の高分子組成物。

【請求項 5】 前記少なくとも 1 種の核酸関連物質は、アデニン、グアニン、シトシン、ウラシル、およびチミンからなる群から選択された少なくとも 1 種の化合物を含む、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の高分子組成物。

【請求項 6】 前記少なくとも 1 種の核酸関連物質は、核酸塩基、ヌクレオシド、およびヌクレオチドからなる群から選択された少なくとも 1 種の単量体であり、前記少なくとも 1 種の単量体は、他の重合性成分と重合している、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の高分子組成物。

【請求項 7】 他の重合性成分は単量体であり、前記少なくとも 1 種の単量体は前記他の重合成分と共重合している、請求項 6 に記載の高分子組成物。

【請求項 8】 前記他の重合性成分は、2 塩基酸、2 塩基酸無水物、ジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも 1 種の単量体である、請求項 7 に記載の高分子組成物。

【請求項 9】 前記高分子は生分解性高分子を含む、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の高分子組成物。

【請求項 10】 前記高分子は植物起源の原料から製造された高分子である、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の高分子組成物。

【請求項 11】 前記高分子はポリ乳酸系高分子である

請求項 8 に記載の高分子組成物。

【請求項 12】 熱可塑性を有し射出成形され得る請求項 1 から 11 のいずれかに記載の高分子組成物。

【請求項 13】 請求項 1 から 12 のいずれかに記載の高分子組成物からなる成形品。

【請求項 14】 請求項 1 から 12 のいずれかに記載の高分子組成物からなる電気機器用筐体。

【請求項 15】 核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチド、およびポリヌクレオチドからなる群から選択される少なくとも 1 種の核酸関連物質、および／または、

(a) 核酸塩基の硫酸塩、硝酸塩、硼酸塩、塩酸塩およびイソシアヌル酸塩、(b) ヌクレオチドの金属塩、および、(c) 核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチドの窒素原子に結合した水素原子を炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、アルコキシ基、またはメルカプト基で置換した化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の核酸関連物質誘導体を高分子組成物の難燃剤として使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、毒性が少なく、高分子の本来の性質を損なわない難燃剤およびこれを用いた高分子組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子は、木材などと同じく燃えるものに分類される。このため、燃えては都合が悪い用途にはそのままでは使用できず、種々の難燃化が施されている。

【0003】なお、本明細書において、高分子（「樹脂」または「プラスチック」ということもある。）は、熱可塑性高分子だけでなく熱硬化性高分子を含むものとし、高分子組成物は、高分子と他の材料（例えば無機充填剤）との混合物を含む。

【0004】一般に、高分子の難燃化は、種々の難燃剤を配合するか、高分子の骨格に置換基を導入することによって行われている。また、難燃剤は、ハロゲン系難燃剤とノンハロゲン系難燃剤とに大別される。

【0005】ハロゲン系難燃剤については、燃焼時に発生する臭化水素、塩化水素などの酸性ガスによる毒性が従来から指摘されており、さらに最近ではダイオキシンが発生する恐れがあることも問題視されている。このために近年はノンハロゲン系難燃剤が注目されている。

【0006】ノンハロゲン系難燃剤としては、金属水酸化物やリン系の難燃剤が挙げられる。例えば水酸化マグネシウムなどのような金属水酸化物は、ハロゲン系難燃剤と比較して燃焼時に発生するガスの毒性は低いものの、難燃性能が劣るといった欠点がある。従って、金属水酸化物を用いて高分子を難燃化するためには、金属酸化物を高分子中に多量に配合しなければならず、高分子の性質を損なうという問題が生じている。

【0007】また、ノンハロゲン系難燃剤としてトリアジン化合物の硫酸塩を熱可塑性高分子に配合した難燃性高分子組成物が特許文献1に開示されている。しかし、この組成物は、かなりの燃焼抑制効果を示すものの難燃性が十分ではなく、さらに良好な難燃性を有する難燃剤および難燃性高分子組成物の開発が望まれている。

【0008】また、地球規模の環境問題の観点からは、石油などの資源枯渇や、マテリアルリサイクルまたはケミカルリサイクルできない高分子の廃棄処理時の焼却による地球温暖化がますます深刻化しており、生分解性高分子の開発が進んでいる。特に、石油などの化石資源を使用せずバイオマスを原料とする生分解性高分子の開発が盛んに行われつつある。その中でも、とうもろこしや芋など比較的短いサイクル（例えば1年）で大気中の二酸化炭素を固定化した植物起源のバイオマスをを用いると、焼却によって炭酸ガスが発生しても固定化されるサイクルが短いので、長期的には地球温暖化に寄与しないという利点があるので注目されている。

【0009】

【特許文献1】特開平8-48812号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、ダイオキシンなど有毒ガスの発生がなく、高分子の特性を損なわずに、且つ、十分な難燃性を有する難燃剤および難燃性高分子を開発することが望まれている。更に、これまで、バイオマスを原料として難燃剤を製造する、あるいは、難燃剤そのものに生分解性を付与するという視点での技術開発がなされていなかった。

【0011】本発明は上記諸点に鑑みてなされたものであり、本発明の主な目的は、毒性が少なく、地球環境にやさしい難燃剤およびこれを用いた高分子組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の高分子組成物は、高分子と難燃剤とを含む高分子組成物であって、前記難燃剤は、核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチド、およびポリヌクレオチドからなる群から選択される少なくとも1種の核酸関連物質、および／または、(a)核酸塩基の硫酸塩、硝酸塩、硼酸塩、塩酸塩およびイソシアヌル酸塩、(b)ヌクレオチドの金属塩、および、(c)核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチドの窒素原子に結合した水素原子を炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、アルコキシ基、またはメルカプト基で置換した化合物からなる群から選択される少なくとも1種の核酸関連物質誘導体を含むことを特徴とし、そのことによって上記目的が達成される。

【0013】前記少なくとも1種の核酸関連物質および／または前記少なくとも1種の核酸関連物質誘導体の熱分解温度は、100℃よりも高く且つ前記高分子の熱分解温度よりも低いことが好ましい。ある実施形態におい

て、前記少なくとも1種の核酸関連物質および／または前記少なくとも1種の核酸関連物質誘導体の熱分解温度は300℃超550℃未満の範囲にある。

【0014】前記高分子100重量部に対して、前記少なくとも1種の核酸関連物質および／または前記少なくとも1種の核酸関連物質誘導体を5重量部以上150重量部以下の比率で含むことが好ましく、10重量部以上100重量部以下であることが更に好ましい。

【0015】ある好ましい実施形態において、前記少なくとも1種の核酸関連物質は、アデニン、グアニン、シトシン、ウラシル、およびチミンからなる群から選択された少なくとも1種の化合物を含む。

【0016】ある好ましい実施形態において、前記少なくとも1種の核酸関連物質は、核酸塩基、ヌクレオシド、およびヌクレオチドからなる群から選択された少なくとも1種の単量体であり、前記少なくとも1種の単量体は、他の重合性成分と重合している。

【0017】ある好ましい実施形態において、他の重合性成分は単量体であり、前記少なくとも1種の単量体は前記他の重合成分と共重合している。前記他の重合性成分として、2塩基酸、2塩基酸無水物、ジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種の単量体を好適に用いることができる。

【0018】前記高分子は生分解性高分子を含むことが好ましく、前記高分子は植物起源の原料から製造された高分子であることが更に好ましい。前記高分子としてポリ乳酸系高分子を好適に用いることができる。

【0019】ある好ましい実施形態の高分子組成物は、熱可塑性を有し射出成形され得る。

【0020】本発明による高分子組成物を用いて種々の成形品を作製することができ、電気機器用筐体の材料として好適に用いられる。

【0021】本発明によると、核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチド、およびポリヌクレオチドからなる群から選択される少なくとも1種の核酸関連物質、および／または、(a)核酸塩基の硫酸塩、硝酸塩、硼酸塩、塩酸塩およびイソシアヌル酸塩、(b)ヌクレオチドの金属塩、および、(c)核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチドの窒素原子に結合した水素原子を炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、アルコキシ基、またはメルカプト基で置換した化合物からなる群から選択される少なくとも1種の核酸関連物質誘導体を高分子組成物の難燃剤として使用する方法が提供される。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態による高分子組成物の組成と特性を説明する。

【0023】本発明の実施形態による高分子組成物は、高分子と難燃剤とを含み、難燃剤は、核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチド、およびポリヌクレオチドからな

る群から選択される少なくとも 1 種の核酸関連物質を含む。また、上記核酸関連物質に代えて、あるいは上記核酸関連物質と共に、(a) 核酸塩基の硫酸塩、硝酸塩、硼酸塩、塩酸塩およびインシアマル酸塩、(b) ヌクレオチドの金属塩、および、(c) 核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチドの窒素原子に結合した水素原子を炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 6~10 のアリール基、アルコキシ基、またはメルカプト基で置換した化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の核酸関連物質誘導体を含む。

【0024】後に具体的な実施例を例示するように、上記核酸関連物質および核酸関連物質誘導体は窒素原子を含有しているので、従来から難燃剤として使用されている窒素含有化合物、例えば、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、含窒素複素環化合物、シアン化合物、脂肪族アミド、芳香族アミド、尿素およびチオ尿素と同様に難燃作用を発揮する。

【0025】特に、上記核酸関連物質および核酸関連物質誘導体は含窒素複素環を有しているので、従来の含窒素複素環化合物系難燃剤と同様に、高温に晒されたとき、吸熱分解することによって高分子の熱分解を抑え燃焼の燃料供給を断つと共に、且つ、高分子の周囲に不活性な雰囲気（窒素ガス雰囲気）を形成することによって酸素との接触機会を低下させ、難燃化する作用が高いと考えられる。

【0026】上記核酸関連物質および核酸関連物質誘導体は、いずれも生物起源の物質であり、且つ、生分解性を有する。従って、石油などの化石燃料から合成される化合物と異なり、バイオマスを原料として製造され、且つ、生分解性を有する地球環境に優しい材料である。

【0027】なお、本発明に高分子組成物が含有する難燃剤は、上記核酸関連物質および／または上記核酸関連物質の誘導体の他に従来の難燃剤を含んでも良いが、本発明の効果をを得るためには、生分解性を有する上記核酸関連物質および／または上記核酸関連物質の誘導体のみを難燃剤として用いることが好ましい。

【0028】上記核酸関連物質および核酸関連物質誘導体が高分子組成物の難燃剤として好適に作用するためには、これらの熱分解温度は、高分子の加工温度（成形温度など）よりも高く、高分子の熱分解温度よりも低いことが好ましい。

【0029】本発明による高分子組成物は、配合される高分子の特性に応じて、シート、フィルムや筐体など、種々の形態の成形品に加工することが可能であり、また、成形材料に限られず、接着剤、塗料やパテなどの材料として用いることができる。一般的な高分子の加工温度は約 100℃以上約 300℃以下であり、また、一般的な高分子材料は燃焼するときに約 400℃以上約 550℃以下の温度（熱分解温度に相当する）に到達する。従って、本発明による難燃剤は、配合される高分子の種類お

よび／または加工温度に応じて、所望の熱分解温度を有する難燃剤（すなわち上記核酸関連物質および上記核酸関連物質誘導体）を用いればよい。すなわち、熱分解温度が 100℃超 550℃未満の難燃剤を用途に応じて適宜用いることができる。

【0030】本発明の高分子組成物は、特に難燃性が要求される、例えば電気機器（電子機器や電子部品などを含む）の用途において、その利点が発揮される。また、本発明による難燃剤は、高分子の機械特性を大きく低下させることなく、難燃性を付与することができるので、筐体などのバルク成形品の材料として好適に用いられる。

【0031】これらの用途の高分子組成物を構成する高分子としては、加工温度（成形温度）が、約 250℃以上約 300℃以下である高分子（典型的には従来のいわゆる汎用エンジニアリングプラスチック（ここでいう「プラスチック」は狭義のプラスチックであり、熱可塑性樹脂を指す。）が用いられており、これらの高分子の加工中に熱分解が起こらないように、難燃剤の熱分解温度は約 300℃よりも高いことが好ましい。従って、熱分解温度が約 300℃超 550℃未満の難燃剤を用いることによって、本発明の利点が特に発揮される。

【0032】なお、本明細書における熱分解温度は、熱重量計（TG）を用いて、窒素雰囲気下において 10℃/分の昇温条件で重量変化を測定し、重量減少 10%に到達した温度を熱分解温度とする。

【0033】本発明の高分子組成物における高分子と難燃剤との配合組成は、高分子および難燃剤の種類および最終的な製品に要求される特性（例えば、難燃性や機械特性）に依存するが、一般に、高分子 100 重量部に対して、上記難燃剤（すなわち上記核酸関連物質および上記核酸関連物質誘導体）を 5 重量部以上 150 重量部以下の比率で含むことが好ましい。本発明による難燃剤は、典型的には粉末状をとるので、嵩密度が小さく重量の比率に比べ体積効果（あるいは表面積効果）が大きいため、比較的少量から難燃作用を発揮し得るが、難燃効果を確実に得るためには 5 重量部以上配合することが好ましく、10 重量部以上配合することが更に好ましい。一方、難燃剤の配合量が 150 重量部を超えると、高分子の特性（例えば機械特性）が低下し過ぎることがある。特に、バルク成形品の用途等において高分子の物性の低下を抑制するためには、難燃剤の配合量は 100 重量部以下であることが好ましく、50 重量部以下であることが更に好ましい。

【0034】以下、本発明の高分子組成物の難燃剤として好適に用いられる核酸関連物質および核酸関連物質誘導体の具体例を示す。

【0035】核酸塩基とは、良く知られているようにペントースおよびリン酸と共に核酸を構成する物質である。アデニン、グアニン、シトシン、ウラシル、チミン

10

20

30

40

50

およびヒポキサンチンを好適に用いることができる。また、これらの核酸塩基の硫酸塩、硝酸塩、硼酸塩、塩酸塩ならびにイソシアヌル酸塩も好適に用いられる。例えば、アデニン硫酸塩、グアニン塩酸塩、グアニン硫酸塩などを例示することができる。

【0036】また、ヌクレオシドとしては、アデノシン、グアノシン、シチジン、ウリジン、チミジン、イノシンを例示することができる。

【0037】ヌクレオチドとしては、例えば、アデニル酸、グアニル酸、シチジル酸、ウリジル酸、チミジル酸、イノシン酸を好適に用いることができる。また、ヌクレオチドの金属塩としては、5'-アデニル酸ナトリウム塩、アデノシン三リン酸ナトリウム塩、5'-グアニル酸ナトリウム塩、5'-ウリジル酸ナトリウム塩、5'-イノシン酸ナトリウム塩を例示することができる。

【0038】上記核酸塩基、ヌクレオシドおよびヌクレオチドの窒素原子に結合した水素原子を、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、アルコキシ基またはメルカプト基に置換した化合物も難燃性を有する。このような化合物として、2-メチルアデニン、6-ジエチルアデニン、6-アリルアデニンを例示する*

* ことができる。

【0039】ここで、炭素数1～4のアルキル基とは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、炭素数6～10のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げることができる。なお、炭素数があまり多いと難燃性が低下することがある。

10 【0040】上述したように、特にバルク成形品用の高分子組成物に用いられる難燃剤は、300℃超550℃未満の熱分解温度を有していることが好ましく、このような化合物として、アデニン、グアニン、シトシン、ウラシル、およびチミンを例示することができる。本発明の難燃剤として好適に用いられる主な核酸関連物質の熱分解温度を表1に示す。なお、熱分解温度は、リガク製の熱分析装置TAS100(TG/DTA・DSC)を用いて、窒素雰囲気下、10℃/分の昇温条件における重量減が10%に到達した温度とした。

【0041】

【表1】

核酸関連物質	熱分解温度(℃)
アデニン	365
グアニン	365
シトシン	325
ウラシル	335
チミン	337
イノシン	219
グアニル酸	180
アデニル酸	178
ヒポキサンチン	150

【0042】ヌクレオチド、またはヌクレオチドの窒素原子に結合した水素原子を、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、アルコキシ基、およびメルカプト基からなる群から選択された原子団(基)に置換された化合物は、リン酸を構成単位として有しており、これらの化合物は高温下に晒された時にポリリン酸化合物を生成して、耐熱性の皮膜を形成することにより、および/または、固体酸による炭化促進機構により、難燃効果を示すと考えられる。従って、これら化合物は、リン酸による難燃作用と含窒素複素環による難燃作用と有するので、より大きい効果が期待できる。なお、ポリヌクレオチドもヌクレオチドと同様に優れた難燃性を有するが、分子量が大きすぎると、高分子中への分散性が低下するので、分子量が数万オーダ以下のものをを用いることが好ましい。

40 【0043】本発明の高分子組成物に使用される高分子には、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリプロピレン、ポリウレタン、PPS樹脂などの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂など汎用の高分子を用いることができるが、生分解性高分子を用いることが好ましい。本発明による難燃剤と生分解性高分子とを用いることによって、生分解性の高分子組成物を得ることができるので、酵素および/または微生物による分解を利用して廃棄処理することが可能で、また、地中に埋設しても分解され、自然の物質循環に組み込まれ得る。

50 【0044】生分解性高分子には、ポリプロラクトン、ポリプロピオラクトンのようなラクトンの開環重合により得られる重合体、ポリ乳酸、ポリグリコール酸のようなヒドロキシ酸の重合体、ポリエチレンアジペー

ト、ポリブチレンアジペート、ポリテトラメチレンアジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートのようなグリコールと脂肪族ジカルボン酸とからなる共重合体、ポリカプロラクトンジオールやポリカプロラクトントリオールのような末端に官能基を有する重合体、3-ヒドロキシプロピオナート、3-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシバリレート、3-ヒドロキシオクタノエートのような微生物の発酵により得られるポリエステルなどを好適に用いることができる。

【0045】生分解性高分子のなかでも比較的短いサイクル（例えば1年）で大気中の二酸化炭素を固定化した植物起源のバイオマスを用いて製造される高分子が特に好ましい。これらの高分子は、化石資源を必要としない上に、焼却によって炭酸ガスが発生しても固定化されるサイクルが短いので、長期的には地球温暖化に寄与しないという利点がある。このような高分子として、例えば、トウモロコシ、サツマイモなどの主成分であるでんぷんや、草木や稲わらの主成分であるセルロース、あるいはその構成単位であるグルコースなどの糖類を原料とする高分子であり、ポリ乳酸や酢酸セルロースを例示することができる。

【0046】本発明による難燃剤は、典型的には上述したように粉末状であり、高分子中に分散混合されるが、高分子鎖中に導入することもできる。例えば、本発明の難燃剤として、核酸塩基、ヌクレオシドおよびヌクレオチドからなる群から選択される少なくとも1種の核酸関連物質を用いる場合、これを1種の単量体（重合性成分）として他の重合性成分と重合させてもよい。核酸塩基、ヌクレオシドおよびヌクレオチドのアミノ基および／または水酸基が重合反応の官能基となる。重合によって得られる高分子は、線状高分子であっても良いし、3次元的な架橋構造を形成しても良い。

【0047】核酸塩基、ヌクレオシドおよびヌクレオチドでなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体としては、アデニン、アデノシン、アデニル酸、グアニン、グアノシン、グアニル酸、シトシン、シチジン、シチジル酸、ウラシル、ウリジン、ウリジル酸、チミン、チミジン、チミジル酸、ヒポキサンチン、イノシン、イノシン酸などが挙げられる。

【0048】上記単量体の群から選ばれる1種または複数種の単量体と、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸などの2塩基酸、無水フタル酸、無水フマル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸などの2塩基酸無水物、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのジイソシアネートなどの他の重合性成分と共重合させることによって、難燃性を有する線状高分子を得ることができる。

【0049】このように難燃剤を重合成分として含む高

分子も、高分子骨格の中に含窒素複素環の作用により、高温下に晒された時に、吸熱分解して熱を奪い且つ不活性な雰囲気を形成するために、難燃効果を示す。難燃剤を高分子鎖中に導入して用いる場合の好ましい配合量も、上記と同様に、5重量部以上150重量部以下であることが好ましく、10重量部以上100重量部以下であることが更に好ましい。また、難燃剤を重合成分として含む高分子に、更に難燃剤を分散混合してもよい。この場合にも、難燃剤の総量が概ね上記範囲内にあることが好ましい。

【0050】また、本発明の高分子組成物は、母材である高分子と、難燃剤（上記核酸関連物質および上記核酸関連物質誘導体）の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて従来公知の添加剤成分を含有しても良い。

【0051】それらの例としては、酸化防止剤（フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系など）、耐候剤（ベンゾフェノン系、サリチレート系、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系など）、金属不活性剤、ハロゲン捕捉剤、滑剤（オレフィン、脂肪酸およびその誘導体など）、結晶化核剤（金属塩、タルク、ソルビトール系など）、充填剤（タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、マイカなど）、ブルーミング防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、粘着剤、着色剤、艶消し剤、帯電防止剤、酸素や炭酸ガスの吸収剤、ガス吸着剤、鮮度保持剤、酵素、消臭剤、香料等が挙げられる。

【0052】本発明の高分子組成物は、原料成分を配合した後に混合および溶融混練することにより得られる。各成分の配合順序、混練方法などは特に限定されない。例えば、ニーダ、ミキシングロール、タンブラー式ブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、リボンミキサーなどを用いて常法により行えば良い。また、溶融混練の方法も特に限定されず、例えば、スクリュウ押出機、加熱式ニーダ、バンバリーミキサー、加熱ミキシングロールなどを使用して、熱可塑性樹脂の融点以上の温度で行うのが良い。この溶融混練は窒素ガスなどの不活性気流下で行うこともできる。

【0053】本発明の高分子組成物は、難燃性が求められるさまざまなバルク成形品に好適に用いられる。そのような成形品の例としては、各種電気製品（洗濯機、冷蔵庫、食器乾燥機、炊飯器、扇風機、換気扇、テレビ、パソコン、ステレオ、電話、電子レンジ、暖房便器、アイロンなど）の部品およびカバー；光熱機器（エアコン、ストーブ、コンロ、ファンヒーター、給湯機など）の部品およびカバー；建築物の内装材および外装材；自動車、船舶、航空機などの部品または内装材、などを挙げることができる。

【0054】

【実施例】まず、本発明による難燃剤を高分子に分散し

た高分子組成物の実施例1～5と、従来の難燃剤を分散した高分子組成物の比較例1～7の試料を作製した。それぞれの試料は、表2および表3に示す配合比にしたがって、高分子と難燃剤とを配合し、高分子の熔融温度以上に加熱して、熔融混合した。

【0055】得れた高分子組成物を圧縮成形（圧力：4.9MPa）により、12.7mm×3mm×127mmの短冊状の試験片を作製し、燃焼試験用の試験片とした。

【0056】難燃試験は、上記試験片を用いて、UL94安全規格「機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験」に従って行った。燃焼試験として、水平燃焼試験94HB（参照規格ASTM-D635）と、20mm垂直燃焼試験94V（参照規格ASTM-D3801）と*

*を行った。

【0057】94HB試験において、75mmの区間で燃焼速度が1分あたり40mmを超えない場合、または、75mmに達する前に燃焼が止まる場合に、94HBに分類した（表中では「HB」と表記）。

【0058】94V試験において、5枚の試験片について、いずれの残炎時間も10秒以下である場合、全ての試験片の残炎時間の合計が50秒以下である場合、あるいは、各試験片の接炎後の残炎時間と残燼時間との合計が30秒以下である場合に、94V0に分類した（表中では「V-0」と表記）。

【0059】

【表2】

実施例	高分子:重量部	難燃剤:重量部	燃焼性	
			1/8インチ	1/16インチ
1	※ポリスチレン:100phr	フタルン:10phr	V-0	V-0
2	※ポリスチレン:100phr	フタルン:20phr	V-0	V-0
3	※ポリスチレン:100phr	フタルン:50phr	V-0	V-0
4	※ポリスチレン:100phr	フタルン:100phr	V-0	V-0
5	ハイインパクトポリスチレン:100phr	シロリン:30phr	V-0	V-0

【0060】

※ ※【表3】

比較例	高分子:重量部	難燃剤:重量部	燃焼性	
			1/8インチ	1/16インチ
1	※ポリスチレン:100phr	エチレンジアミンリン酸塩:30phr	HB	HB
2	※ポリスチレン:100phr	水酸化マグネシウム:30phr	HB	HB
3	※ポリスチレン:100phr	テトラゾールアンモニウム塩:30phr	HB	HB
4	※ポリスチレン:100phr	メラミン:100phr	HB	HB
5	※ポリスチレン:100phr	メラミナイソシアレート塩:30phr	HB	HB
6	※ポリスチレン:100phr	テトラゾールヒドrazin:30phr	V-0	V-0
7	※ポリスチレン:100phr	トリフェニルホスファイト:30phr	HB	HB

【0061】表2からわかるように、ポリスチレン100重量部に対してアデニン10重量部を配合するだけで、V-0を満足することができる。これに対し、表3に示した比較例では、ハロゲン系難燃剤テトラプロモビスフェノールAを用いた比較例6がV-0であったが、その他の組成物はHBグレードであった。

【0062】このように、核酸関連物質は難燃性に優れていることがわかる。さらに、本発明の難燃剤は生物起源の化合物であり、環境問題のひとつである石油資源枯渇に寄与しない。

【0063】さらに、上記実施例1から5の高分子組成物の機械物性を評価した。それぞれの高分子組成物のペレットを射出成形することにより、試験片を作製した。成形の標準条件は、金型温度60℃、射出圧力80MP

a、射出時間10秒（冷却時間40秒）、射出速度40mm/秒とし、材料に応じて適宜調整した。射出成形によって、ダンベルおよび平板状の試験片を作製し、引張試験（ASTM-D638）、曲げ試験（ASTM-D790）およびアイゾット衝撃試験（ASTM-D256）を行った。引張試験および曲げ試験は、島津製作所製オートグラフAG-50KENを用いて行った。アイゾット衝撃試験（ノッチ入り）は、東洋精機製作所製アイゾット衝撃試験機を用いて行った。

【0064】実施例1から5の各試験片についての評価結果を表4に示す。また、比較のために、従来のハロゲン系難燃剤を20重量部含有するポリスチレン（比較例8）およびハロゲン系難燃剤を20重量部含むハイインパクトポリスチレン（比較例9）について同様の試験を

行った結果を合せて表4に示す。

*【表4】

【0065】

*

試料	引張強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)
実施例1	19.5	33.0	6.0
実施例2	20.3	33.7	5.5
実施例3	18.7	31.9	5.6
実施例4	17.3	31.2	4.8
実施例5	23.2	38.3	9.9
比較例8	20.6	33.3	6.2
比較例9	24.1	39.5	10.3

【0066】表4の結果からわかるように、アデニンを100重量部添加した実施例4の試料における機械特性は、従来の難燃剤を20重量部添加した比較例8よりも僅かに低下しているが、実用上問題がないレベルである。このように、本発明による難燃剤は高分子の機械特性をあまり低下させないので、バルク成形品用の高分子組成物に好適に用いることができる。

※て、上記と同様に試験片を作製し、燃焼性を評価した結果を説明する。但し、熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂）を用いた試料は、プリプレグ状態で難燃剤と混合した後、加熱硬化することによって、試験片を作製した。

【0068】

20 【表5】

【0067】更に、表5に示す実施例6から11について※

実施例	高分子:重量部	難燃剤:重量部	燃焼性	
			1/8インチ	1/16インチ
6	エポキシ樹脂:100phr	アデニル酸:30phr	V-0	V-0
7	フェノール樹脂:100phr	イソシン:20phr	V-0	V-0
8	不飽和ポリエステル:100phr	クアニル酸:150phr	V-0	V-0
9	ポリ乳酸:100phr	アデニン:20phr	V-0	V-0
10	ポリビニルアルコール:100phr	ウツシ:100phr	V-0	V-0
11	エチルセルロース:100phr	アデニン:20phr	V-0	V-0

【0069】表6の結果からわかるように、いずれの実施例の試料も優れた難燃性（V-0）を有していることがわかる。

【0070】特に、実施例9～11の高分子は、植物起源の高分子を用いており、且つ生分解性を有しているので、高分子組成物全体が、全生物起源の材料で構成されており、焼却されても長期的な地球温暖化には寄与しない、環境に優しい材料である。

【0071】上記の実施例からわかるように、核酸関連物質および核酸関連物質誘導体は、その分子内に有する含窒素複素環の作用により優れた難燃性を発揮すると

もに、高分子の機械特性を低下させる程度が低く、バルク成形品の用途に好適に用いられる。この効果は、実施例で具体例を示した核酸関連物質等に限られず、例えば、チミン、アデニル酸やヒポキサンチンなどの他の核酸関連物質等でも得られる。

【0072】次に、高分子鎖中に本発明による難燃剤を導入した実施例12から18の高分子組成物（共重合体）を説明する。

【0073】

【表6】

実施例	高分子共重合成成分	難燃剤共重合成成分	燃焼性	
			1/8 インチ	1/16 インチ
1 2	コハク酸	アデニン	HB	HB
1 3	ジフェニルメタンジイソシアネート	アデノシン	HB	HB
1 4	コハク酸	アデノシン	HB	HB
1 5	ビスフェノール A 型エポキシ	グアニン	HB	HB
1 6	ヘキサメチレンジイソシアネート	アデノシン	HB	HB
1 7	コハク酸	シトシン	V-0	V-0
1 8	アジピン酸	イノシン	HB	HB

【0074】実施例 12 から 18 の高分子組成物（共重合体）は、それぞれ表 6 に示した共重合成成分を等モル反応させることによって得た。それぞれの具体的な共重合条件を以下に説明する。

【0075】実施例 12：アデニン 5.35 g と水酸化ナトリウム 3.2 g とを水 100 ml に加え、溶解液 1 を得る。また、コハク酸クロライド 6.27 g をクロロフォルム 100 ml に溶かし溶解液 2 を得る。溶解液 1 を強力に攪拌しながら、これに滴下漏斗を通して溶解液 2 を一度に加える。すると直ちに微粉状の高分子が析出した。これを濾過してよく水洗いをした後、次いでよくメタノールで洗浄し、60℃にて減圧乾燥し、実施例 12 の試料を得た。

【0076】これを KBr 錠剤法により赤外吸収を確認したところ、アミド結合による吸収を確認することができた。また、この試料の TGA-DSC を測定したところ、500℃における重量減少は 25% 以下であった。この高分子は、耐熱性と共に難燃性に優れた高分子組成物であることがわかった。

【0077】実施例 13：アデノシン 26.7 g とジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）25.0 g とを 60℃に加熱し攪拌し続けると、実施例 13 の高分子が生成した。

【0078】実施例 14：精留塔を備えた三口フラスコにアデノシン 205.7 g と、コハク酸 53.1 g とを入れ、反応混合液を良くかき混ぜ、200℃に保ちながら、生成した水を蒸留によって取り除く。大部分の水が取り除かれ、反応がほぼ完結するまで（すなわち、反応混合物が透明になるまで）この状態を維持する（約 1 時間）。こうして実施例 14 の高分子組成物が得られた。

【0079】実施例 15：ビスフェノール型エポキシとグアニンとを粉体状態で混合した後、金型に投入して圧縮した状態でエポキシの軟化温度以上の温度（例えば 200℃）まで加熱し、30 分間保持することによって、熱硬化性の実施例 15 の高分子組成物が得られた。

【0080】実施例 16：アデノシン 26.7 g と、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）16.8 g と

を 60℃に加熱し攪拌し続けると、実施例 16 の高分子組成物が生成された。

【0081】実施例 17：精留塔を備えた三口フラスコにシトシン 85.47 g と、コハク酸 53.1 g とを入れ、反応混合液を良くかき混ぜ、200℃に保ちながら、生成した水を蒸留によって取り除く。大部分の水が取り除かれ、反応がほぼ完結するまで（すなわち、反応混合物が透明になるまで）この状態を維持する（約 1 時間）。こうして実施例 17 の高分子組成物が得られた。

【0082】実施例 18：窒素導入用キャピラリーを備えた重合反応管に、窒素を流しながら、アジピン酸クロライド 5.67 g とイノシン 8.34 g とを入れた。10 分後、反応混合物を 190℃まで加熱する。この状態を約 1 時間維持すると、実施例 18 の高分子組成物が得られた。

【0083】実施例 12～18 の高分子組成物（共重合体）について上述したと同様の方法で燃焼試験を行った結果、表 6 に示したように、HB 以上の難燃性を有していることがわかった。実施例 12～18 の高分子組成物はいずれも生分解性高分子組成物であり、地球環境にも優しい材料である。特に、コハク酸はグルコースからバイオプロセスによって合成され得るので、実施例 12、14 および 17 の高分子組成物は、全て生物起源の材料で構成されており、さらに地球環境に優しい材料である。

【0084】

【発明の効果】本発明によると、毒性が少なく、資源枯渇や地球温暖化に寄与しない難燃剤およびこれを用いた高分子組成物が提供される。

【0085】本発明の高分子組成物は、トランスファー成形や、圧縮成形、射出成形などによって成形加工することができる。

【0086】また、本発明の高分子組成物は、機械特性に優れるので、家具、雑貨のような家庭用品、建設資材、土木資材、輸送機器のボディや部品、住宅機器、電気機器、化粧板、装飾品などの様々な分野で使用される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BB121 BC031 BN151 CC001
CC021 CD001 CF001 CF031
CF181 CF191 CK021 CL001
CN011 CQ012 FD070 FD132
GLOO GN00 GQ00